

NOVEL EPOXY RESIN COMPOSITION FOR POWDER COATING COMPOUND

Patent number: JP59230068
Publication date: 1984-12-24
Inventor: ISHIKAWA CHIYUKEI; AOYANAGI NAOHISA
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C09D3/58
- european:
Application number: JP19830105012 19830614
Priority number(s): JP19830105012 19830614

Report a data error here

Abstract of JP59230068

PURPOSE:The titled composition having improved impact resistance, flexibility, and corrosion resistance, not losing impact absorbing power even at low temperature, obtained by adding a specific amount of specified epoxy modified rubber to an epoxy resin. **CONSTITUTION:**The desired composition consisting of (A) 97-65pts.wt. epoxy resin containing two or more epoxy groups in the molecule, having 400-2,500 epoxy equivalent, and (B) 3-35pts.wt. calculated as rubber component of epoxy modified rubber prepared by grafting (ii) a polymerizable epoxy compound and/ or monoethylene glycidyl ester or ether having ≥ 0.5 epoxy group and 0.1-1.0 acryloyl group in one molecule, and (iii) an ethylenic monomer onto (i) base layer rubber particles having ≥ 50 wt% gel content insoluble in toluene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—230068

⑮ Int. Cl.³

C 09 D 5/00

3/58

5/40

// C 08 L 63/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6516—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月24日

発明の数 1

審査請求 未請求

6958—4 J

(全 6 頁)

⑭ 新規な粉体塗料用エポキシ樹脂組成物

⑯ 発明者 青柳尚久

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑰ 特 願 昭58—105012

⑱ 出 願 昭58(1983)6月14日

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑳ 発明者 石川忠敬

富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代理人 弁理士 星野透

明 細 書

1. 発明の名称

新規な粉体塗料用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1). (A) 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量400〜2500のエポキシ樹脂97〜65重量部に、(B) トルエンに不溶のゲル含量が50%以上である基層ゴム粒子を、1分子当たり平均0.5個以上のエポキシ基と、平均0.1〜1.0個のアクリロイル基を有する重合性エポキシ化合物及びモノエチレン性グリシジルエステル又はエーテルから選ばれた少なくとも1種と、エチレン性単量体とでグラフト変性したエポキシ変性ゴムを、ゴム分として3〜35重量部を含有してなる新規な粉体塗料用エポキシ樹脂組成物。

(2). 1分子当たり平均0.5個以上のエポキシ基と平均0.1〜1.0個のアクリロイル基を有するエポキシ化合物が、芳香族系エポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸との反応によつて得られるエポキシ(メタ)アクリレートであり、その使用量が、基層

ゴム粒子100重量部に対して3〜40重量部である特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

(3). モノエチレン性グリシジルエステルがグリシジルメタクリレートであり、その使用量が基層ゴム粒子100重量部に対して3〜10重量部である特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なエポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、可撓性、耐食性に優れ、特に低温においても衝撃吸収能を消失しない粉体エポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂はその優れた性能から、塗料、電気、土木建築及び接着剤等の用途に使用されているが、特に塗料への使用が多い。そして塗料用途においては、近年低公害化及び省資源化のニーズの高まりから、次第に粉体塗料の需要が高まりつつある。しかしながら、その硬化物は可撓性、耐衝撃性に欠ける為、機械的衝撃、熱的衝撃に弱く

用途に種々の制約があつた。

これらの欠点を補うべく、各種ゴム変性エポキシ樹脂の検討がなされており、代表的な例としては、末端カルボキシル基含有ブタジエン低重合体と、エポキシ樹脂を硬化させることにより可撓性を改善する方法（例えば特公昭50-3800号）、末端水酸基含有ブタジエン低重合体と酸無水物を反応させて得たプレポリマーを、エポキシ樹脂の硬化剤として使用し、可撓性を改善しようとする方法（例えば特開昭51-36599号）、あるいは分子末端にアミノ基を有するブタジエン・アクリロニトリル共重合ゴムとエポキシ樹脂と反応させて得られるゴム変性エポキシ樹脂による改善方法（特開昭58-49719号）が開示されている。これらのゴム変性エポキシ樹脂の場合、加熱硬化時にゴム部が相分離して、海島構造をとることにより、衝撃エネルギー吸収能力が付与され、さらに硬化時の内部応力を緩和させようとするものである。しかしながら、これらの方法ではエポキシ樹脂との相溶性が悪くて均一に硬化した樹脂が得ら

れず、その上、この海島構造を形成する時のゴム相の粒径は独立にコントロールすることが困難であるという問題があつた。さらに未架橋ゴムの添加によりゴム補強効果を期待するので、比較的多量にゴムを添加しなければならず、エポキシ樹脂本来の良好な物性を保持しつつ、耐衝撃性、可撓性を満足するような性能を有する硬化物を得ることは困難であつた。

一方、通常の粉体塗料で問題となるブロッキング性のない、物性の良い塗膜として知られているのはABS樹脂であり、粒子化して不均一塗膜系にすることにより内部応力を緩和させ、生じた亀裂の生長を抑制する機能がある。しかし、ABS樹脂は、塗膜の平滑性が悪く、粉体塗料としての適性に欠けるのは公知であり（特開昭54-143263号など）、さらにエポキシ樹脂に添加してゴム補強効果の発現を期待しても、相溶性、塗膜の平滑性が悪く、粉体塗料として実用に耐え得ない。

本発明者らは、従来のエポキシ樹脂硬化物の有する欠点、及び前記公知技術の欠点を改良し、耐

食性に優れ、可撓性と耐衝撃性、特に低温時の耐衝撃性を満足する組成物及びその製造法を鋭意検討した結果、下記のような発明の完成に至つた。

即ち、本発明は、(A)分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量400～2500のエポキシ樹脂97～65重量部に、(B)トルエンに不溶のゲル含量が50%以上である誘層ゴム粒子を、1分子当たり平均0.5個以上のエポキシ基と、平均0.1～1.0個のアクリロイル基を有する重合性エポキシ化合物及びモノエタレン性グリシジルエステル又はエーテルから選ばれた少なくとも1種と、エタレン性単量体とでグラフト変性したエポキシ変性ゴムを、ゴム分として3～35重量部を含有してなる新規な粉体塗料用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

上記のエポキシ変性ゴムはエポキシ樹脂との相溶性が良いので、必要に応じてエポキシ樹脂用硬化剤をこの樹脂組成物に配合することにより、ゴム相とエポキシ樹脂相との界面に化学的結合が存在するので、海島系で硬化樹脂の強度が保持

される。従つて、本発明のエポキシ樹脂組成物は耐衝撃性、可撓性が改良されたものとなる。

以下に本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の(A)成分であるエポキシ樹脂は、従来より公知の市販品、即ちエポキシ基 —C—C— を1分子中に少なくとも2個有する化合物である。これらの詳細については、例えば、月刊高分子加工別冊「エポキシ樹脂」（昭和48年4月）に解説されている。その代表的な例としては、ビスクロロヒドリンとビスフェノール系化合物との縮合物が挙げられる。この場合のビスフェノール系化合物としては、例えば、2,2'-ビス(4,4'-ヒドロキシフェニル)プロパン（通称ビスフェノールA）、ハロゲン化ビスフェノールA、ビス(4,4'-ヒドロキシフェニル)メタン（通称ビスフェノールB）、ビス(4,4'-ヒドロキシフェニル)スルホン（通称ビスフェノールS）を挙げることができる。好ましいのはビスフェノールA型グリシジルエーテル系エポキシ樹脂である。これをノボラック型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポ

キシ樹脂、あるいはグリシジルエステル型エポキシ樹脂などと混合して使用することもできる。エポキシ樹脂はエポキシ当量400~2500の粉砕可能な固形エポキシ樹脂が好ましい。このような粉末用エポキシ樹脂としては、旭化成工業株式会社の商品名 AER-664 (エポキシ当量 900~1000)、AER-667 (エポキシ当量 1750~2150)等挙げることができる。

例成分に用いられる着層ゴム粒子としては、トルエンに不溶のゲル含量が50%以上であり、通常のABS樹脂の製造に用いられる共役1,3-ジエンのホモ重合体及びそのような1,3-ジエンと1種又はそれ以上の共重合性モノエチレン性不飽和単量体(例えばスチレン、アルファメチルスチレン、クロロスチレン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アルキルメタクリレート)との共重合体が挙げられる。アルカジエン含量は弾性的要素、特に塗膜の低温衝撃吸収能に関係する。即ち、二次転移温度が高くなると、ゴム分散系樹脂としての機能を果す温度領域が狭くなるので、

二次転移温度が約0℃を超えない、好ましくは、約-30℃以上でない着層ゴムが適当である。ゴムの好ましい組成としては、アルカジエン単量体約75~100重量%及びモノビニル芳香族炭化水素(例えばスチレン)及び不飽和ニトリル(例えばアクリロニトリル)の1種又はその混合物よりなる群から選ばれた単量体約0~25重量%である。

着層ゴム粒子の架橋度について、トルエンに不溶のゲル含量として50%以上が好ましく、50%に満たない場合はゴム補強効果が劣り、同一の耐衝撃性を保持する為に多量のゴム分を添加しなければならない。

グラフト変性に用いられる^(重合性)エポキシ化合物としては、1分子当り平均0.5個以上のエポキシ基と、平均0.1~1.0個のアクリロイル基を有する芳香族化合物で、特に芳香族系のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によつて得られるエポキシ(メタ)アクリレートが好ましい。製造法の例としては、特開昭57-105418号公報に記載のもの

を掲げることができる。

^(重合性)エポキシ化合物の好ましい量は、グラフト変性されるゴム量100重量部に対し3~40重量部である。3重量部に満たない量では、エポキシ樹脂との相溶性が改良されず、一方40重量部を超える量を添加すると、乳化グラフト重合時に、重合残液が少なく製造するのが困難となる。一方モノエチレン性グリシジルエステル又はエーテル、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテルの場合は、3~10重量部の添加量である。

グラフト変性に用いる単官能性モノマーとしては、エチレン性単量体が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸γ-エチルヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル類、上記アルキルエステル類に対応するメタクリル酸のアルキルエステル類、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物類、酢

酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類等の単量体又は混合物を挙げることができる。

本発明においては、重合性エポキシ化合物あるいは、モノエチレン性グリシジルエステル又はエーテルと、エチレン性単量体の使用量の割合は任意に選ぶことができるが、好ましいのは、前記使用量に対し、エチレン性単量体が3~300重量部の割合である。

本発明のエポキシ変性ゴムを得る好ましい方法は、ABS樹脂の製造に通常用いられるポリブタジエン又はスチレン・ブタジエンゴムラテックスを反応器に仕込み、50~95℃の反応温度で、重合性エポキシ化合物又はモノエチレン性グリシジルエステルの少なくとも1種と、エチレン性単量体との混合物に、乳化剤、重合開始剤を加えて乳化重合することによつて得る方法である。重合開始剤としては、例えば過酸化物、過硫酸塩、アゾビス化合物、及びこれらと還元剤を組み合わせたレ

ドツクス系を用いることができる。ある反応時間後、大部分の単量体が実質的に系内に認められなくなつてから重合体ラテックスを取り出し、適当な老化防止剤を加えて、無機塩で凝固し、水洗、脱水、乾燥して、白色粉末エポキシアクリル変性ゴムを得る。

このエポキシ変性ゴムの添加量は、エポキシ樹脂に対し、ゴム分として3〜35重量部になるよう調整するのが好ましい。3重量部以下の場合には、衝撃吸収能の改良の度合が顕著でなく、又、35重量部を超えると、塗膜が柔軟化して粉体塗料として実用上の物性バランスがとりにくい。

本発明では、特に硬化剤を限定するものではない。一般に使用されている例えば、ノボラックフェノール樹脂、ジシアンジアミド、イミダゾール類、ヒドロジド類、芳香族アミン類、酸無水物を用いることができる。

本発明の樹脂組成物に、シリカ、石こう、石英粉、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、マイカ、アルミナ、水和アルミナ、タルク、ドロマイト、

ジルコン、ケイ酸化合物、チタン化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物等の充填剤、顔料、老化防止剤等種々の添加剤を配合することができる。

本発明により得られるエポキシ樹脂組成物を用いた塗膜には、グラフト変性によるエポキシ変性ゴム粒子が均一に分散しており、その粒径及び粒径分布は使用する原料ゴムラテックスの選択により任意にコントロールすることができる。典型的には、グラフト変性ゴムの粒径は、約40ミクロン程度の小さいものから、約50ミクロン程度の大きさの範囲で変動しうる。好ましくは、これは所定生成物に対して所望される最終物性によつて約40〜50ミクロンの範囲が用いられ、通常のABS樹脂に用いられるゴム粒子が使用できる。さらに架橋ゴムを使用しているので、ゴム補強効果が効率的に発現され、未架橋ゴム使用時に比較し少量の添加でよい。その為、エポキシ樹脂本来の物性上の特長を損なうことなく、塗膜の海島構造により硬化時の内部応力は緩和され、衝撃吸収能

力は向上する。従つて、このエポキシ樹脂組成物は良好な可撓性、耐食性を示し、広範囲の温度領域で優れた耐衝撃性を示すので、钢管の外面塗装、鉄鋼の被覆、電気絶縁、塗料その他に幅広い用途を持つものである。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り、これらの実施例に制約されるものではない。なお、実施例中特にことわらない限り、部及びgは重量表示である。

実施例

1) 重合性エポキシ化合物(a)及び(b)の合成法

特開昭57-105418号公報の参考例に記載の方法に準じて行なつた。ただしエポキシ当量190であるビスフェノールA型エポキシ樹脂AER-331を用いることにより、溶剤は使用せず、メタクリル酸によるエポキシ樹脂の変性率10%（当量比）のものを化合物(a)、40%（当量比）のものを化合物(b)としてグラフト変性に供した。

2) 重合性エポキシ化合物によるグラフト変性法

1φのタッピング管付きリアクターを準備し、ポリブタジエンゴムラテックスUA-100/L（日本ゼオン株式会社製、固形分51.5%、ゲル含量71%）194g、水127gをリアクターに仕込み、十分に攪索置換した後、80℃に昇温し重合性エポキシ化合物(a)を10g、ブチルアクリレート24g、メチルメタクリレート25gよりなるグラフトモノマータッピング液を2.5時間かけて添加する。一方触媒系として通常のABS樹脂製造時に使用する過硫酸カリ0.04g、アニオン系乳化剤、例えばニューコールF-60（花王アトラス社製）1.0gを水30gに溶解して4時間で滴下した。即ち、グラフトモノマータッピング液を添加終了した後、さらに1.5時間添加して反応を終結させる。このようにして得られたグラフト変性ゴムラテックスは重合時の凝固物が少なく、安定なエマルジョンで、固形分は38.5%であつた。これをABS樹脂製造時の常法により、例えば硬質アルミニウムを添

加して塩析した後、水洗、脱水、乾燥して、エポキシアクリル変性ゴムの白色粉末を得た。なお、グラフト変性組成の影響については、重合性エポキシ化合物(a)を用いて、前記と同様の方法で行ない表1にまとめた。

3) ゴム変性エポキシ樹脂組成物の製造法

2)で得られたエポキシアクリル変性ゴム粉末の所定量を120℃に加熱した3本ロールで2分間混練し、所定量のエポキシ樹脂を5分間で添加した後、10分間さらに混練してマスターバッチを作成する。このマスターバッチに所定量の流れ調整剤(例えばモンサント社製、モダフロー)と硬化剤AER HD-610(旭化成工業株式会社製、変性ジシアメジアミド系)をドライブレンドした後、90℃に設定したコニーダー(ブス社製)で押出した後、粉砕機で粉砕して静電塗装用粉末サンプルを得る。

蒸着ゴムの影響を検討すべく、ABS樹脂用蒸着ゴム製造の常法に従い、乳化重合によりスチレン10%含有のスチレン-ブタジエンゴム

(銘柄SB-10)(粒径1300~1500Å、固形分50%、トルエン不溶のゲル分80%)を用いて前記と同様の方法によりグラフト変性し、塗膜物性を評価した。

4) ゴム変性エポキシ樹脂組成物粉末の製造法

得られたエポキシアクリル変性ゴム粉末の所定量を、120℃に加熱した3本ロールで2分間混練し、所定量のエポキシ樹脂を5分間で添加した後、10分間さらに混練してマスターバッチを作成する。このマスターバッチに所定量の流れ調整剤(例えばモンサント社製、モダフロー)と硬化剤AER HD-610(旭化成工業株式会社製、変性ジシアメジアミド系)をドライブレンドした後、90℃に設定したコニーダー(ブス社製)で押出した後、粉砕機で粉砕して静電塗装用粉末サンプルを得る。

比較例

比較例としてAER-664P単位、未グラフト変性ゴムUA-100/L、重合性エポキシ化合物を含まないアクリルモノマーのみによるUA-100/L

のグラフト物及び商品名ハイカー CTBN/300X/3(B.F.グッドリッチ社製)をAER-664Pに混合物を用いた。なお、ハイカー CTBN/300X/3は常温で液状であるから、130℃でAER-664Pをあらかじめ加熱溶融してからハイカー CTBN/300X/3を混合した後、冷却してマスターバッチを製造した。

実施例、比較例の結果を表1にまとめた。

エポキシアクリル変性ゴムをAER-664Pにそれぞれ5部から40部まで配合して物性への影響を調べた結果は、実施例1、2、3、比較例1、2に示す。

グラフト変性組成の影響を検討した結果は、実施例1、4、5、6、比較例4、蒸着ゴムの影響をみるべく、SB-10にグラフト変性したゴムの評価を行ない、結果は実施例7、8に示す。

表1の実施例にみられるとおり、本発明の樹脂組成物による塗膜は、いずれも特に低速時の高速引張衝撃強度の値、デュポン式衝撃強度が優れていることがわかる。グラフト未変性ゴム、あるいは

ハイカー CTBN/300X/3の系の吸水率は、エポキシ樹脂単体の系より大きい。グラフト変性ゴムを使用すると大幅に改良され、エポキシ樹脂と大差ないことがわかる。

(以下空白)

		実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
材 質	UA-100/L	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	—	100	100	—	—
	SB-10	—	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—	—	—	—
グ ラ フ ト 密 性 成	重合性エポキシ化合物 (a)	20	20	20	40	20	—	20	20	—	20	—	—	—	—	—
	" (b)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	メチルメタクリレート	25	25	25	25	50	25	25	25	25	25	—	—	25	—	—
	アクリル酸ブチル	25	25	25	25	50	25	25	25	25	25	—	—	25	—	—
ハイカー CTBN 1300X13		—	—	—	—	—	—	—	—	50 ⁷⁾	—	—	—	—	100	100
新 興 通 信 社	グラフト変性ゴム (ゴム分として)	5	10	25	20	20	15	10	20	10	40	—	15	15	10	20
	AER-664P	95	90	75	80	80	85	90	80	90	60	100	85	85	90	80
	モロフロー	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05	05
	AER HD-610	475	45	375	40	40	425	45	40	45	30	50	425	425	45	40
ゲル化時間 200℃ (秒)		71	82	100	98	96	86	80	87	82	185	65	90	89	90	130
引 張 試 験	1) 引張強度 ²⁾ 25℃	490	483	350	371	353	403	490	403	489	276	512	345	350	472	405
	[割] -20℃	652	660	613	505	573	590	658	630	665	354	717	457	480	655	562
	伸 度 ²⁾ 25℃	11	16	20	18	19	18	15	18	140	27	25	80	75	90	120
	[割] -20℃	89	90	89	95	85	83	88	89	82	29	62	56	51	66	80
高速引張衝撃強度 ³⁾ -20℃		100	122	113	110	98	84	128	118	113	40	86	40	42	82	70
デ ュ ボ ン 式 衝 撃 強 度 ¹⁾	25℃	>50	>50	40	40	40	40	>50	40	>50	20	>50	30	25	>50	30
	3kg, 1/4" (cm) ⁴⁾ -40℃	40	40	30	30	30	30	35	30	35	10	20	15	15	30	20
バ ー コ ル 硬 度		46	43	40	—	—	—	44	42	43	—	48	35	37	42	41
塩 水 中 露 試 験 ⁵⁾ 700時間		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
吸 水 率 (%) ⁶⁾ 80℃, 200時間		11	11	125	13	11	11	11	12	12	14	11	22	15	22	18

(注)

- 1) デュボン式衝撃試験機による衝撃強度測定には、被試験に JIS G3101 (SB-41) サンドブラスト板を用い、200℃で4分間予熱した後、サメス社の静電衝撃機を用いて、400～500μ膜厚に塗装し、200℃で15分間焼付けた。引張試験には、100μ膜厚フィルムを用いた。
- 2) 新興通信社製 TOM-5000D 使用してクロスヘッドスピードは 5mm/分で試験した。
- 3) 同上試験機を用い、クロスヘッドスピード 500mm/分試験時の、応力-歪曲線の下下面積を高速引張衝撃強度と称す。
- 4) イソプロパノール/ドライアイス浴を、-40℃に調整し、サンプルを10分間浸漬 25℃で中で10秒以内に測定する。
- 5) JIS Z-2371 に準拠して評価。
- 6) サンプル片 30mm×30mm、厚み 300～500μのフィルムを 80℃の湯水に 200時間浸漬後の重量変化より求める。
- 7) この数字はハイカー CTBN 1300×13ではなく、グリシジルメタクリレートの量 (グラフト変性組成としての) を示す。